

549618

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090028 A1

(51) 国際特許分類: C08J 9/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005114

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 9 日 (09.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-106807 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP
特願2003-162253 2003 年 6 月 6 日 (06.06.2003) JP
特願2003-162252 2003 年 6 月 6 日 (06.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 笹川 雅弘 (SASAGAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2360055 神奈川県横浜市金沢区片吹6-15 Kanagawa (JP). 白木 利典 (SHIRAKI, Toshinori) [JP/JP]; 〒2420028 神奈川県大和市桜森2-16-14 Kanagawa (JP). リュウ, ジョウンセン (YOO, Chong-Sun) [KR/KR]; 608090 プサングワンヨッシ, ナムグ, ヨンホドン 176-30, エルジメトロシティ 4-2, 220-1404 Busan (KR). ユン, ジュンシク (YOON, Jung-Sik) [KR/KR]; 614103 プサングワンヨッシ, プサンジン, ダンガムドン 791, クックジェバックヤンエーピーティ 7-804 Busan (KR). チェ, キョンマン (CHOI, Kyung-Man)

[KR/KR]; 614103 プサングワンヨッシ, プサンジン, ダンガムドン 791, クックジェバックヤンエーピーティ 7-1106 Busan (KR). オム, ギヨン (UM, Gi-Yong) [KR/KR]; 614093 プサングワンヨッシ, プサンジン, プアムドン 464-4 Busan (KR).

(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 3 番 5 号 赤坂アビタシオンビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER FOAM CONTAINING HYDROGENATED COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添共重合体を含有するポリマー発泡体

(57) Abstract: A polymer foam having a specific gravity of 0.05 to 0.5 and containing plural cells defined by cell walls constituting a polymer matrix, characterized in that the polymer matrix comprises 5 to 100 parts by weight of a hydrogenated copolymer (A) obtained by hydrogenating a non-hydrogenated copolymer containing at least one copolymer block S composed of vinyl aromatic monomer units and conjugated diene monomer units and 95 to 0 parts by weight of at least one polymer (B) selected from the group consisting of olefin polymers and rubbery polymers and that in the dynamic viscoelasticity spectrum of the hydrogenated copolymer (A), at least one loss tangent ($\tan \delta$) peak is present within the range of -40°C to lower than -10°C .

(57) 要約: ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡を含んでなる、比重が 0.05 ~ 0.5 のポリマー発泡体であって、該ポリマーマトリックスが、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロック S を少なくとも 1 つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体 (A) を 5 ~ 100 重量部と、オレフィン系重合体及びゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (B) を 95 ~ 0 重量部包含してなり、該水添共重合体 (A) に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接 ($\tan \delta$) のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ存在することを特徴とするポリマー発泡体。

WO 2004/090028 A1

明 細 書

水添共重合体を含むポリマー発泡体

技術分野

本発明は、水添共重合体を含むポリマー発泡体に関する。さらに詳しくは、本発明は、ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡を含んでなる、比重が0.05～0.5のポリマー発泡体であって、該ポリマーマトリックスが、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体であり、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体(A)を5～100重量部と、オレフィン系重合体及びゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体(B)を95～0重量部包含してなり、該水添共重合体(A)におけるビニル芳香族単量体単位の含有量は40重量%を超え60重量%以下の範囲にあり、該水添共重合体(A)に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接($\tan \delta$)のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在することを特徴とするポリマー発泡体に関する。本発明のポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性(低温での柔軟性など)、衝撃吸収性(低反

発弾性)、耐圧縮永久歪性などに優れるので、衝撃吸収材(特に履物用材料)などとして有利に用いることができる。

従来技術

ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなるブロック共重合体は、ビニル芳香族単量体単位の含有量が比較的少ない場合、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履物、プラスチック改質、アスファルト改質、粘接着材等の分野で広く利用されている。一方、ビニル芳香族単量体単位の含有量が比較的多い場合には、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂となることから、食品包装容器、家庭用製品、家電・工業部品等の包装材料、玩具などに利用されている。更に、上記のブロック共重合体の水素添加物は、耐候性、耐熱性に優れることから、上記の用途分野以外に、自動車部品や医療器具等にも幅広く用いられている。

しかしながら、上記のブロック共重合体は、ビニル芳香族単量体単位の含有量が比較的少ない場合、柔軟性は良好であるものの衝撃吸収性に劣るという欠点があり、その用途を更に拡大する上で制約となっている。一方、ビニル芳香族単量体単位の含有量が比較的多い場合には、常温及び低温での柔軟性に劣るという欠点があり、軟質材料として用いるには不

適当である。

そこで、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体に柔軟性を発現させる試みがなされている。例えば、日本国特開平2-158643号公報（米国特許第5,109,069号に対応）には、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体であって、ビニル芳香族単量体単位含有量が3～50重量％であり、分子量分布（ただし、分子量分布とは、重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（ M_w/M_n ）を表す）が10以下であり、共重合体中の共役ジエン部分のビニル結合量が10～90％である共重合体を水素添加することによって得られる水添共重合体とポリプロピレン樹脂とを包含する組成物が開示されている。しかし、この組成物は、柔軟性及び低温特性はある程度改善されるものの、衝撃吸収性は十分ではない。

また、日本国特開平6-287365号公報には、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体であって、ビニル芳香族単量体単位含有量が5～60重量％であり、かつ共重合体中の共役ジエン部分のビニル結合量が60％以上である共重合体を水素添加することによって得られる水添共重合体とポリプロピレン樹脂とを包含する組成物が開示されている。しかし、この組成物は柔軟性も衝撃吸収性も十分ではない。

近年、比較的ビニル芳香族単量体単位含有量が多い、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含んでなるブロック共重合体において、柔軟性を発現させる試みがなされている。例えば、日本国特開平2-300250号公報には、ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロックとを包含するブロック共重合体であって、共役ジエン単量体単位からなる該単独重合体ブロックがイソプレン単量体単位のみ、またはイソプレン単量体単位とブタジエン単量体単位との混合物から成り、且つ3, 4ビニル結合及び1, 2ビニル結合の合計含有量が40%以上であり、該ブロック共重合体に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接 ($\tan \delta$) のピークが0℃以上の範囲に少なくとも1つ存在することを特徴とするブロック共重合体が開示されている。しかし、このブロック共重合体は、衝撃吸収性は優れるものの、柔軟性及び低温特性は十分でない。

また、WO 98/12240には、スチレン単量体単位を主体とする重合体ブロックとブタジエン単量体単位及びスチレン単量体単位を主体とする共重合体ブロックとを包含するブロック共重合体を水添して得られる水添ブロック共重合体を主成分とする成形材料が開示されている。しかし、この特許文献に記載されている水添共重合体は、柔軟性及び低温特性が不十分である。

このように、従来、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含んでなる共重合体、該共重合体を水添して得られる水添共重合体、該水添共重合体と他の重合体とを包含する組成物、及び上記共重合体、水添共重合体または組成物から得られる成形体において、柔軟性、低温特性及び衝撃吸収性のすべてに優れるという特性を発現させることはできなかった。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、柔軟性、低温特性（低温での柔軟性など）及び衝撃吸収性のすべてに優れた、水添共重合体を含んでなる成形体を開発するために、鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者らは、そのような成形体は、ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡を含んでなる、比重が0.05～0.5のポリマー発泡体であって、該ポリマーマトリックスが、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体であり、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体（A）を5～100重量部と、オレフィン系重合体及びゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体（B）を95～0重量部包含してなり、該水添共重合体（A）におけるビニ

ル芳香族単量体単位の含有量は40重量%を超え60重量%以下の範囲にあり、該水添共重合体(A)に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接($\tan \delta$)のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在することを特徴とするポリマー発泡体によって実現されることを意外にも知見した。さらに、本発明者らは、このようなポリマー発泡体は耐圧縮永久歪性などにも優れることを知見した。これらの知見に基づいて、本発明を完成した。

従って、本発明の一つの目的は、柔軟性、低温特性（低温での柔軟性など）、衝撃吸収性（低反発弾性）、耐圧縮永久歪性などに優れたポリマー発泡体を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡を含んでなるポリマー発泡体であって、

該ポリマーマトリックスは、

ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体であり、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重

合体（A）を、成分（A）と成分（B）との合計 100 重量部に対して 5 ～ 100 重量部、及び

該水添共重合体（A）以外のオレフィン系重合体及び該水添共重合体（A）以外のゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合体（B）を、成分（A）と成分（B）との合計 100 重量部に対して 95 ～ 0 重量部を包含し、

該水添共重合体（A）は次の特性（1）及び（2）：

（1）該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添共重合体（A）の重量に対して、40 重量％を超え 60 重量％以下である、

（2）該水添共重合体（A）に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ存在する、を有し、

該ポリマー発泡体の比重が 0.05 ～ 0.5 であることを特徴とするポリマー発泡体が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定され

た複数の気泡を含んでなるポリマー発泡体であって、

該ポリマーマトリックスは、

ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体であり、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体(A)を、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対して5～100重量部、及び

該水添共重合体(A)以外のオレフィン系重合体及び該水添共重合体(A)以外のゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体(B)を、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対して95～0重量部を包含し、

該水添共重合体(A)は次の特性(1)及び(2)：

(1) 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添共重合体(A)の重量に対して、40重量%を超え60重量%以下である、

(2) 該水添共重合体(A)に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接($\tan \delta$)のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在する、を有し、

該ポリマー発泡体の比重が0.05～0.5であることを特徴とするポリマー発泡体。

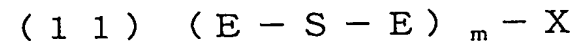
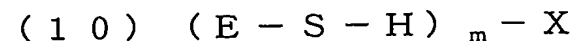
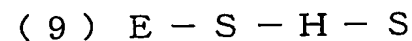
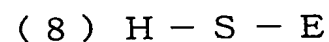
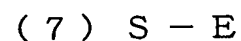
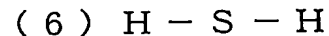
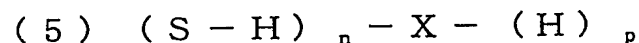
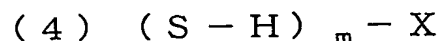
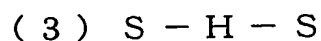
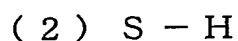
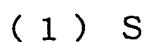
2. 該水添共重合体 (A) 及び該重合体 (B) の含有量が、成分 (A) と成分 (B) との合計 100 重量部に対して、それぞれ、5 ~ 95 重量部と 95 ~ 5 重量部であることを特徴とする前項 1 に記載のポリマー発泡体。

3. 該水添共重合体 (A) に関して得られた示差走査熱量測定 (DSC) チャートにおいて、-50 ~ 100 °C の範囲に該少なくとも 1 つの共重合体ブロック S を水素添加して得られる少なくとも 1 つの水添共重合体ブロックに起因する結晶化ピークが実質的に存在しないことを特徴とする前項 1 又は 2 に記載のポリマー発泡体。

4. 該非水添共重合体中の該少なくとも 1 つの共重合体ブロック S の少なくとも 1 つにおいてビニル芳香族単量体単位がテーパー状に分布していることを特徴とする前項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリマー発泡体。

5. 該非水添共重合体がさらに、ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロック H を含有し、該非水添共重合体における該単独重合体ブロック H の含有量が該非水添共重合体の重量に対して 1 ~ 40 重量%であることを特徴とする前項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリマー発泡体。

6. 該非水添共重合体が、下記式(1)～(11)でそれぞれ表される共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体であることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載のポリマー発泡体。



(ここで、各Sは、各々独立して、該ビニル芳香族単量体単位と該共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックを表し、各Hは、各々独立して、ビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各Eは、各々独立して、共役ジエン単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各Xは、各々独立して、カップリング剤残基を表し、各mは、各々独立して、2以上の整数を表し、n及びpは、各々独立して、1以上の

整数を表す。)

7. 該水添共重合体 (A) に官能基を有する変性剤が結合していることを特徴とする前項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリマー発泡体。

8. 該変性剤が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有する一次変性剤であることを特徴とする前項 7 に記載のポリマー発泡体。

9. 該変性剤が、一次変性剤及び該一次変性剤に結合した二次変性剤を包含し、

該一次変性剤が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有し、

該二次変性剤が、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有することを特徴とする前項 7 に記載のポリマー発泡体。

10. 成分 (B) としての該オレフィン系重合体が、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピ

12

レンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種のエチレン系重合体であることを特徴とする前項1～9のいずれかに記載のポリマー発泡体。

11. 成分(B)としての該ゴム状重合体が、1,2-ポリブタジエン、共役ジエン単独重合体の水素添加物、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体及びその水素添加物；ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとを包含するブロック共重合体及びその水素添加物；アクリロニトリルーブタジエンゴム及びその水素添加物、エチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前項1～9のいずれかに記載のポリマー発泡体。

12. 成分(B)としての該ゴム状重合体が、ビニル芳香族

13

単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体の水素添加物であって、ビニル芳香族単量体単位含有量が該水素添加物の重量に対し60重量%を超え90重量%以下である水素添加物；及びビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとからなるブロック共重合体及びその水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前項11に記載のポリマー発泡体。

13. 反発弾性が40%以下であることを特徴とする前項1～12のいずれかに記載のポリマー発泡体。

14. 比重が0.1～0.3であることを特徴とする前項1～13のいずれかに記載のポリマー発泡体。

15. 衝撃吸収材であることを特徴とする前項1～14のいずれかに記載のポリマー発泡体。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において、重合体を構成する各単量体単位の命名は、該単量体単位が由来する単量体の命名に従っている。例えば、

「ビニル芳香族単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族化合物を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

本発明のポリマー発泡体は、ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡 (cells) を含んでなる。気泡の構造については特に限定はない。たとえば、すべての気泡が連続気泡 (open cells) であってもよいし、すべての気泡が独立気泡 (closed cells) であってもよい。また、連続気泡と独立気泡とが混在していてもよい。即ち、本発明のポリマー発泡体は、連続気泡構造 (open cell cellular structure) を有してもよいし、独立気泡構造 (closed cell cellular structure) を有してもよいし、連続気泡構造と独立気泡構造の両方を有してもよい。

該ポリマーマトリックスは、水添共重合体 (A) を、成分 (A) と成分 (B) との合計 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部、及び該水添共重合体 (A) 以外のオレフィン系重合体及び該水添共重合体 (A) 以外のゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合体 (B) を、成分

(A) と成分 (B) との合計 100 重量部に対して 95 ~ 0 重量部、包含する。

水添共重合体 (A) は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体を水素添加して得られる。該非水添共重合体は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロック S を少なくとも 1 つ含有する。(以下、この非水添共重合体をしばしば「ベース非水添共重合体」と称する。)

水添共重合体 (A) は、次の特性 (1) 及び (2) :

(1) 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添共重合体 (A) の重量に対して、40 重量%を超え 60 重量%以下である、

(2) 該水添共重合体 (A) に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接 ($\tan \delta$) のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも 1 つ存在する、を有する。

上記特性 (1) について説明する。水添共重合体 (A) 中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、該水添共重合体

(A) の重量に対して、40 重量%を超え 60 重量%以下である。ビニル芳香族単量体単位の含有量は、柔軟性、衝撃吸収性の点で、好ましくは 43 ~ 57 重量%、さらに好ましくは 45 ~ 55 重量%である。

ビニル芳香族単量体単位の水添共重合体 (A) に対する含

有率は、ビニル芳香族単量体単位のベース非水添共重合体に対する含有率とほぼ等しいので、ビニル芳香族単量体単位の水添共重合体（A）に対する含有率は、ベース非水添共重合体に対する含有率として求める。具体的には、ビニル芳香族単量体単位の水添共重合体（A）に対する含有率は、ベース非水添共重合体を検体として、紫外分光光度計を用いて測定する。

上記特性（2）について説明する。水添共重合体（A）に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満、好ましくは $-35^{\circ}\text{C} \sim -12^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $-30^{\circ}\text{C} \sim -14^{\circ}\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ存在する。 -40°C 以上、 -10°C 未満の温度範囲に存在する損失正接のピークは、ベース非水添共重合体におけるビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックを水素添加して得られる水添共重合体ブロックに起因するピークである。損失正接のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在することは、ポリマー発泡体における柔軟性、低温特性及び衝撃吸収性（低反発弾性）のバランスの点で必要である。

動的粘弾性スペクトルにおける損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークは、粘弾性測定解析装置を用い、周波数を 10Hz として測定される。

上記のように、ベース非水添共重合体は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する。該共重合体ブロックSにおける共役ジエン単量体単位／ビニル芳香族単量体単位の重量比に関しては、特に限定はない。しかし、上記のように、損失正接のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在する必要があることを考慮すると、該共重合体ブロックSにおける共役ジエン単量体単位／ビニル芳香族単量体単位の重量比は、好ましくは $50/50 \sim 90/10$ 、更に好ましくは $53/47 \sim 80/20$ 、特に好ましくは $56/44 \sim 75/25$ である。

水添共重合体(A)に関して得られた示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に上記少なくとも1つの共重合体ブロックSを水素添加して得られる少なくとも1つの水添共重合体ブロックに起因する結晶化ピークが実質的に存在しないことが好ましい。ここで、「 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に上記少なくとも1つの共重合体ブロックSを水素添加して得られる少なくとも1つの水添共重合体ブロックに起因する結晶化ピークが実質的に存在しない」とは、この温度範囲において該水添共重合体ブロックの結晶化に起因するピークが現れないか、または、結晶化に起因するピークが認められるが、その結晶化による結晶化ピーク熱量が 3 J/g 未満、好ましくは 2 J/g 未満、更に

好ましくは 1 J/g 未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いことを意味する。

共重合体ブロック S 中のビニル芳香族単量体単位の分布については特に限定はない。たとえば、ビニル芳香族単量体単位は均一に分布していてもよいし、テーパー状に分布していてもよい。また共重合体ブロック S には、ビニル芳香族単量体単位が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また該共重合体ブロック S には、ビニル芳香族単量体単位含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。なお、ビニル芳香族単量体単位がテーパー状に分布しているとは、該ブロック鎖の長さ方向に沿って、ビニル芳香族単量体単位の含有量が次第に増加又は減少することを意味する。

ベース非水添共重合体は、ビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロック H を含有することが好ましい。単独重合体ブロック H の含有量は、柔軟性、衝撃吸収性の点で、水添共重合体 (A) に対して 40 重量% 以下が好ましい。より好ましくは 1 ~ 40 重量%、更に好ましくは 5 ~ 35 重量%、更に好ましくは 10 ~ 30 重量%、特に好ましくは 13 ~ 25 重量% である。

ベース非水添共重合体におけるビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロック (以下、しばしば「ビニル芳香族重合体ブロック」と称する) の含有量は、四酸化オスミウムを触媒

としてベース非水添共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946) に記載の方法；以下、しばしば「四酸化オスミウム分解法」と称する）で求めたビニル芳香族重合体ブロック成分の重量（但し重合度が約30以下のビニル芳香族重合体ブロック成分は除かれている）を用いて、次の式から求める。

$$\begin{aligned} & \text{ビニル芳香族重合体ブロックの含有量（重量％）} \\ & = (\text{ベース非水添共重合体中のビニル芳香族重合体ブロック} \\ & \quad \text{成分の重量} / \text{ベース非水添共重合体の重量}) \times 100。 \end{aligned}$$

なお、ビニル芳香族重合体ブロックの含有量は、水添共重合体（A）を検体として、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて直接測定することができる（Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法参照；以下、「NMR法」と称する）。

なお、上記四酸化オスミウム分解法によって求めたビニル芳香族重合体ブロックの含有率（「Os値」と称する）と、上記NMR法によって求めたビニル芳香族重合体ブロックの含有率（「Ns値」と称する）の間には、相関関係がある。本発明者らが種々の共重合体を用いて検討した結果、その関係は次の式で表されることが分かった。

$$O_s \text{ 値} = -0.012 (N_s \text{ 値})^2 + 1.8 (N_s \text{ 値}) - 13.0$$

従って、本発明においてNMR法によってビニル芳香族重合体ブロックの水添共重合体に対する含有率（Ns値）を求めた場合には、上記式に基づいてNs値をOs値に換算する。

ベース非水添共重合体については、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含み、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有するものであって、ベース非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体（A）が上記特性

（1）及び（2）を有する限り、特に限定はない。ベース非水添共重合体の例として、下記式で表される構造を有する共重合体が挙げられる。

S、

(H-S)_n、

H-(S-H)_n、

S-(H-S)_n、

[(S-H)_n]_m-X、

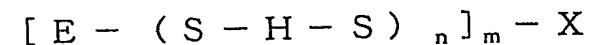
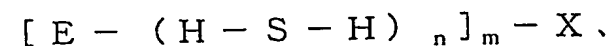
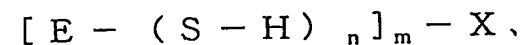
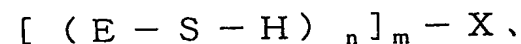
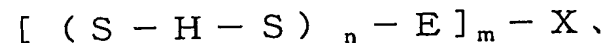
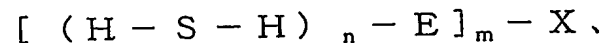
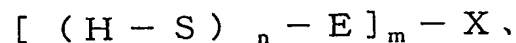
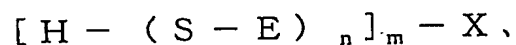
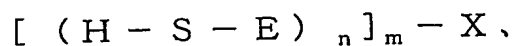
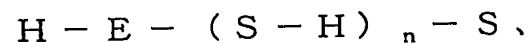
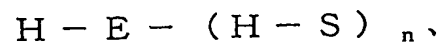
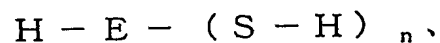
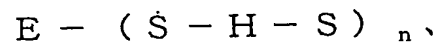
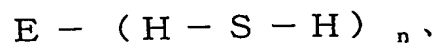
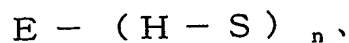
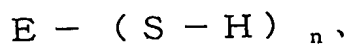
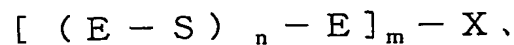
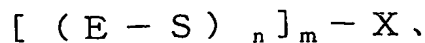
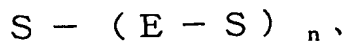
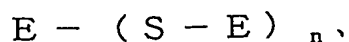
[(H-S)_n]_m-X、

[(S-H)_n-S]_m-X、

[(H-S)_n-H]_m-X、

(S-H)_n-X-(H)_p、

(E-S)_n、



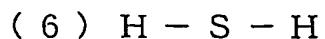
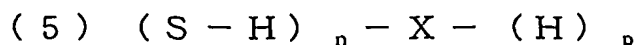
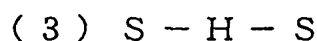
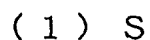
ここで、各Sは、各々独立して、該ビニル芳香族単量体単位と該共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックを

22

表し、各 H は、各々独立して、ビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各 E は、各々独立して、共役ジエン単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各 X は、各々独立して、カップリング剤残基又は多官能開始剤残基を表し、各 m は各々独立して 2 以上、好ましくは 2 ~ 10 の整数を表し、n 及び p は、各々独立して、1 以上、好ましくは 1 ~ 10 の整数を表す。)

上記のカップリング剤残基の例としては、後述のカップリング剤の残基を挙げることができる。また、上記の多官能開始剤残基の例としては、ジイソプロペニルベンゼンと sec-ブチルリチウムとの反応生成物、及びジビニルベンゼンと sec-ブチルリチウムと少量の 1, 3-ブタジエンとの反応生成物を挙げることができる。

上記の共重合体のうちで好ましいのは、下記式 (1) ~ (11) で表される共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の非水添共重合体である。



23

(7) S - E

(8) H - S - E

(9) E - S - H - S

(10) (E - S - H)_m - X

(11) (E - S - E)_m - X

(ここで、S、H、E、X、m、n及びpは、上で定義した通りである。)

水添共重合体(A)の重量平均分子量は、特に限定されない。しかし、ポリマー発泡体における引張強度等の機械的強度や耐圧縮永久歪性の点から6万以上であることが好ましく、成形加工性の観点から100万以下であることが好ましい。水添共重合体(A)の重量平均分子量は、さらに好ましくは10万を越え80万以下、特に好ましくは13万～50万である。水添共重合体(A)の分子量分布は、1.05～6であることが好ましい。成形加工性の点で、さらに好ましくは1.1～6、さらに好ましくは1.2～5、特に好ましくは1.4～4.5である。

水添共重合体の重量平均分子量はベース非水添共重合体の重量平均分子量とほぼ等しいので、水添共重合体の重量平均分子量はベース非水添共重合体の重量平均分子量として求める。ベース非水添共重合体の重量平均分子量は、分子量が既知の市販の標準単分散ポリスチレンに関して得た検量線を使

用して、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求める。水添共重合体の数平均分子量も同様にして求める。分子量分布は、重量平均分子量（ M_w ）の数平均分子量（ M_n ）に対する比（ M_w/M_n ）として、計算で求める。

水添共重合体（A）における共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率は、特に限定されない。しかし、発泡体における機械的強度や耐圧縮永久歪性の点から、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率は、通常70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。水添共重合体の水添率は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて測定する。

ベース非水添共重合体における共役ジエン単量体単位のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができる。

本発明において、ベース非水添共重合体におけるビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロック中の共役ジエン単量体単位のビニル結合量には、特に限定はないが、5%以上40%未満であることが好ましい（以下、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合との合計量（但し、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量）を単にビニル結合量と称する）。低反発弾性、取り扱い性（耐ブロッキング性）の

25

点から、ビニル結合量は、さらに好ましくは5～35%、さらに好ましくは8～30%、特に好ましくは10～25%である。なお、「耐ブロッキング性」とは、樹脂成形品を積み重ねたり、樹脂フィルムを巻いたりして、そのまま長時間放置した際に、接触面が接着して簡単にはがれなくなる固着現象（ブロッキング）に対する耐性のことである。ビニル結合量は、赤外分光光度計を用いて測定する。

共役ジエンは1対の共役二重結合を有するジオレフィンである。ベース非水添共重合体に用いる共役ジエンの例として、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンが挙げられる。これらのうち、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を使用してもよい。

また、ベース非水添共重合体に用いるビニル芳香族化合物の例として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレンが挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。これらは1種のみならず2種以上を使用してもよい。

ベース非水添共重合体の製造方法について説明する。ベー

ス非水添共重合体の製造方法については特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により製造できる。

炭化水素溶媒の例としては、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンなどの脂環式炭化水素類；及びベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。

重合開始剤の例としては、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体に対しアニオン重合活性を有する脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が挙げられる。具体的には、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムとの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第5,708,092号、英国特許第2,241,239号、米国特許第5,527,753号等の開示されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

本発明において、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤と

して共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とを共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン単量体単位に起因するビニル結合（1，2－ビニル結合または3，4－ビニル結合）の含量を増やすために、ビニル量調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第3級アミン化合物の例として、式 $R^1R^2R^3N$ （ただし R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1から20の炭化水素基または第3級アミノ基を有する炭化水素基である）で表される化合物が挙げられる。具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N，N－ジメチルアニリン、N－エチルピペリジン、N－メチルピロリジン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラエチルエチレンジアミン、1，2－ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N，N，N'，N''，N''－ペンタメチルエチレントリアミン、N，N'－ジオクチル－p－フェニレンジアミン等が挙げられる。

エーテル化合物の例として、直鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物が挙げられる。直鎖状エーテル化合物の例として、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等の、エチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレ

ングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等の、ジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテルが挙げられる。

本発明において、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてペース非水添共重合体を得るための重合の方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。重合温度は、通常0～180℃、好ましくは30～150℃である。重合に要する時間は他の条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、好ましくは0.1～10時間である。重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲で単量体及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲であれば特に限定はない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

本発明において、上記の重合が終了した時点で2官能以上のカップリング剤を添加してカップリング反応を行うこともできる。2官能以上のカップリング剤は特に限定されず、公

知のものを用いることができる。2官能性のカップリング剤の例として、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類が挙げられる。3官能以上の多官能カップリング剤の例として、3価以上のポリアルコール類；エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA等の多価エポキシ化合物；式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、各Rはそれぞれ独立して炭素数1から20の炭化水素基を表し、各Xはそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、nは3または4を表す）で表されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素、及びこれらの臭素化物；式 $R_{4-n}SnX_n$ （ただし、各Rはそれぞれ独立して炭素数1から20の炭化水素基を表し、各Xはそれぞれ独立してハロゲン原子を表し、nは3または4を表す）で表されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。また、炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等多官能カップリング剤として使用できる。

上記の方法で製造した非水添共重合体を水添することにより、水添共重合体（A）が得られる。水添触媒に特に限定はなく、公知の水添触媒を用いることができる。水添触媒の例として次のものが挙げられる。

30

- (1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持した担持型不均一系水添触媒、
- (2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩を有機アルミニウム等の還元剤とともに用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、及び
- (3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒。

具体的な水添触媒としては、日本国特公昭63-4841号公報、日本国特公平1-53851号公報、日本国特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒の例としては、チタノセン化合物、及びチタノセン化合物と還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

チタノセン化合物としては、日本国特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できる。具体的には、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ有する化合物が挙げられる。また、還元性有機金属化合物の例としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物及び有機亜鉛化合物が挙げられる。

水添反応は通常 0 ～ 200℃、好ましくは 30 ～ 150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は通常 0.1 ～ 1.5 MPa、好ましくは 0.2 ～ 1.0 MPa、更に好ましくは 0.3 ～ 5 MPa である。また、水添反応時間は通常 3 分 ～ 10 時間、好ましくは 10 分 ～ 5 時間である。水添反応は、バッチ方式、連続方式、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

上記の水添反応により、水添共重合体の溶液が得られる。水添共重合体の溶液から必要に応じて触媒残査を除去し、水添共重合体を溶液から分離することができる。溶媒を分離する方法の例としては、水添共重合体の溶液にアセトン、アルコール等の水添共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて水添共重合体を沈澱させて回収する方法；水添共重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法；及び水添共重合体の溶液を加熱して溶媒を留去する方法、を挙げることができる。

なお、水添共重合体（A）には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

水添共重合体（A）に官能基を有する変性剤が結合していてもよい（このような場合の水添共重合体（A）を、以下しばしば「変性水添共重合体（A）」と称する）。

官能基を有する変性剤の例としては、水酸基、カルボキシ

32

ル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシシラン基（炭素数は好ましくは1～24）、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する一次変性剤が挙げられる。上記の官能基のうち、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基（炭素数は好ましくは1～24）が好ましい。（以下、一次変性剤を有している変性水添共重合体（A）を「一次変性水添共重合体（A）」と称する。）

本発明において、上記官能基を有する一次変性剤の例としては、日本国特公平4-39495号公報（米国特許第5,115,035号に対応）やWO03/8466に記載された末端変性処理剤が挙げられる。具体的には、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ε-カプロラクトン、4-メトキシベンゾフェノン、γ-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、

γ-グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、ビス(γ-グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

変性剤は、一次変性剤及び該一次変性剤に結合した二次変性剤を包含するものであってもよい。該二次変性剤は該一次変性剤の官能基と反応性を有する官能基を有する。(以下、一次変性剤及び一次変性剤に結合した二次変性剤を包含する変性剤を有する変性水添共重合体(A)を「二次変性水添共重合体(A)」と称する。)

一次変性剤の例として、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシシラン基(炭素数は好ましくは1~24)、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する変性剤が挙げられる。一次変性剤の好ましい例として、水酸基、エポキシ基、

アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基（炭素数は好ましくは1～24）からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基を有する変性剤が挙げられる。上記官能基を有する一次変性剤の例として、上記の日本国特公平4-39495号公報（米国特許第5,115,035号に対応）やW O 0 3 / 8 4 6 6 に記載された末端変性処理剤が挙げられる。

二次変性剤の好ましい例として、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基（炭素数は好ましくは1～24）からなる群より選ばれる少なくとも1種の官能基を有する変性剤を挙げることができる。二次変性剤は、これらの官能基から選ばれる官能基を少なくとも2個有することが特に好ましい。但し官能基が酸無水物基の場合、酸無水物基をただ1個有する二次変性剤も特に好ましい。

二次変性剤の具体例について説明する。カルボキシル基を有する二次変性剤の具体例としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸が挙げられる。

酸無水物基を有する二次変性剤の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス－４－シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸無水物、１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキシテトラヒドロキシフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン－ジカルボン酸無水物が挙げられる。

イソシアネート基を有する二次変性剤の具体例としては、トルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナートが挙げられる。

エポキシ基を有する二次変性剤の具体例としては、テトラグリジジル－１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル－*m*－キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、エチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレートが挙げられる。さらに、一次変性水添共重合体（Ａ）を得るために使用する変性剤として記載した上記のエポキシ化合物が挙げられる。

シラノール基を有する二次変性剤の具体例としては、一次変性水添共重合体（Ａ）を得るために使用する変性剤として記載した上記の炭素数１～２４のアルコキシシラン化合物の加水分解物が挙げられる。炭素数１～２４のアルコキシシラン基を有する二次変性剤としては、ビス－（３－トリエトキ

シシリルプロピル)ーテトラスルファン、ビスー(3ートリエトキシシリルプロピル)ージスルファン、エトキシシロキサンオリゴマーが挙げられる。さらに、一次変性水添共重合体(A)を得るために使用する変性剤として記載した上記のシラン化合物が挙げられる。

二次変性水添共重合体(A)において、特に好ましい二次変性剤は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、炭素数1～24のアルコキシシラン基を2個以上有する二次変性剤である。具体例として、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1,2,4,5ーベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシアナート、テトラグリジジルー1,3ービスアミノメチルシクロヘキサン、ビスー(3ートリエトキシシリルプロピル)ーテトラスルファンが挙げられる。

上記のように、成分(A)としての変性水添共重合体における変性剤が一次変性剤を有している場合、「一次変性水添共重合体」と称し、変性水添共重合体における変性剤が一次変性剤及び一次変性剤に結合した二次変性剤を有している場合、「二次変性水添共重合体」と称する。

成分(A)としての一次変性水添共重合体の製造方法について説明する。一次変性水添共重合体は、上記のベース非水添共重合体を水素添加して水添共重合体を得、得られた水添

共重合体に一次変性剤を結合させるという方法（以下、しばしば「変性を水素添加の後に行う方法」と称する）によって製造することもできるし、また、ベース非水添共重合体に一次変性剤を結合させることにより一次変性剤の結合した非水添共重合体を得、得られた一次変性剤結合非水添共重合体を水素添加するという方法（以下、しばしば「変性を水素添加の前に行う方法」と称する）によっても製造することができる。

変性を水素添加の後に行う方法の例として、上記のベース非水添共重合体を水素添加して水添共重合体を得、得られた水添共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させることにより、有機アルカリ金属が付加した水添共重合体を得、得られた有機アルカリ金属が付加した水添共重合体に一次変性剤を付加反応させることにより、一次変性水添共重合体を得るという方法が挙げられる。

変性を水素添加の前に行う方法の例として、有機リチウム化合物を重合触媒として上記の方法で得た非水添共重合体のリビング末端に、一次変性剤を付加反応させることにより、一次変性剤が結合した非水添共重合体（これを「変性非水添共重合体」と称する）を得、得られた変性非水添共重合体を水素添加することにより一次変性水添共重合体を得るという方法が挙げられる。一次変性水添共重合体を得るための他の

方法として、リビング末端を有しない非水添共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させることにより、有機アルカリ金属が付加した非水添共重合体を得、一次変性剤を付加反応させることにより、変性非水添共重合体を得、得られた変性非水添共重合体を水素添加することにより一次変性水添共重合体を得るという方法が挙げられる。

変性を水素添加の後に行う方法及び変性を水素添加の前に行う方法のいずれにおいても、変性反応の温度は、好ましくは0～150℃、より好ましくは20～120℃である。変性反応に要する時間は他の条件によって異なるが、好ましくは24時間以内であり、より好ましくは0.1～10時間である。

一次変性剤の種類によっては、一次変性剤を反応させた段階で水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水、アルコールなどの活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等に行うことができる。

本発明においては、ベース非水添共重合体のリビング末端に一次変性剤を反応させた後に、変性されていない共重合体の変性共重合体中に混在していてもよい。一次変性水添共重合体に混在する未変性の重合体の割合は、一次変性水添共重合体の重量に対して、好ましくは70重量％以下、より好ま

しくは60重量%以下、更に好ましくは50重量%以下である。

二次変性水添共重合体の製造方法について説明する。二次変性水添共重合体は、上記の方法で得られた一次変性水添共重合体に二次変性剤を反応させることによって得られる。

一次変性水添共重合体に二次変性剤を反応させる場合の二次変性剤の量は、一次変性水添共重合体に結合している一次変性剤の官能基1当量あたり、通常0.3～10モル、好ましくは0.4～5モル、更に好ましくは0.5～4モルである。

一次変性水添共重合体に二次変性剤を反応させる方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、後述する溶融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法が挙げられる。各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法において、溶媒としては各成分を溶解又は分散するものであれば特に限定はなく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などの炭化水素溶媒の他、含ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒などが使用できる。かかる方法において一次変性水添共重合体に二次変性剤を反応させる温度は、通常-10～150℃、好ましくは30～120℃である。反応に要する時間は他の条件によって異なるが、通常3時間以内であり、好ましくは数秒～1時間である。特に好ましい方法は、製造

した一次変性水添共重合体の溶液中に二次変性剤を添加して反応させることにより二次変性水添共重合体を得る方法である。この場合、一次変性水添共重合体の溶液を中和処理してから二次変性剤と反応させてもよい。

本発明において、成分（A）としての水添共重合体（未変性の水添共重合体）は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物でグラフト変性することができる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスクロ〔2，2，1〕-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。

α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の添加量は、水添共重合体100重量部当たり、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

グラフト変性する場合の反応温度は、好ましくは100～300℃、より好ましくは120～280℃である。

グラフト変性する方法の詳細については、例えば、日本国特開昭62-79211号公報を参照できる。

水添共重合体（A）が一次変性水添共重合体又は二次変性水添共重合体である場合、水添共重合体（A）に結合している変性剤（一次変性水添共重合体の場合は一次変性剤、二次

変性水添共重合体の場合は一次変性剤と二次変性剤の両方の官能基は、重合体（B）、無機充填材、極性基含有添加剤等と反応性を有するのみならず、窒素原子、酸素原子、またはカルボニル基を有しているために、変性剤の官能基と重合体（B）、無機充填材、極性基含有添加剤等の極性基との間で水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、本発明のポリマー発泡体の優れた特性がさらに高められる。なお、水添共重合体（A）が上記のようにグラフト変性されている場合にも同様の効果が得られる。

上記のように、本発明において、成分（A）としての水添共重合体（一次変性水添共重合体或いは二次変性水添共重合体である場合も含む）及び成分（B）としての重合体の量は、成分（A）と成分（B）との合計100重量部に対して、それぞれ5～100重量部、95～0重量部である。成分

（A）及び成分（B）の量は、好ましくは、それぞれ5～95重量部、95～5重量部、更に好ましくは、それぞれ20～65重量部、80～35重量部である。

また、本発明においては、成分（A）が変性水添共重合体（一次変性水添共重合体または二次変性水添共重合体）である場合、該変性水添共重合体の変性剤以外の部分を成分（A-1）としたとき、変性剤の量を、成分（A-1）と成分（B）との合計100重量部に対し、通常0.01～20重量部、好ましくは0.02～10重量部、更に好ましくは0.

42

05～7重量部とすることができる。このような場合、成分(A-1)と成分(B)との重量比は、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～65/35である。

上記のように、重合体(B)は、水添共重合体(A)以外のオレフィン系重合体及び水添共重合体(A)以外のゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

成分(B)としてのオレフィン系重合体には、特に限定はない。オレフィン系重合体(B)の例として、ポリエチレン；エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数1～24のアルコールやグリシジルアルコール等とアクリル酸とのエステルであるアクリル酸エステル類との共重合体、エチレンとメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数1～24のアルコールやグリシジルアルコール等とメタアクリル酸とのエステル

43

であるメタクリル酸エステル類との共重合体、エチレンーアクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのエチレン系重合体；ポリプロピレン；プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブチレン共重合体、プロピレンーブチレン共重合体、プロピレンーヘキセン共重合体、プロピレンーオクテン共重合体、プロピレンと前記アクリル酸エステル類との共重合体、プロピレンと前記メタクリル酸エステル類との共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのプロピレン系重合体；エチレンーノルボルネン重合体等の環状オレフィン系重合体；ブテン系重合体が挙げられる。

上記の重合体のうち、エチレン系重合体が好ましい。エチレン系重合体の例として、ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体が挙げられる。

上記の重合体は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。また、上記の重合体のうちで共重合体であるものは、ブロック共重合体であってもよいし、ブロック共重合体でなくてもよい。

オレフィン系重合体（B）の製造方法は特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。たとえば、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合が挙げられる。

良加工性が要求される場合、オレフィン系重合体（B）のメルトフローレート（JIS K6758に準拠：230℃、荷重2.16kgで測定）は、好ましくは0.05～200g／10分、さらに好ましくは0.1～150g／10分である。オレフィン系重合体（B）は上記の二次変性剤で予め変性されていてもよい。

成分（B）としてのゴム状重合体には、特に限定はない。ゴム状重合体の例としては、ブタジエンゴムやイソプレンゴムなどの共役ジエン重合体及びその水素添加物；スチレンーブタジエンゴムなどの、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体及びその水素添加物；スチレンーブタジエンブロック共重合体やスチレンーイソプレンブロック共重合体などの、ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとを包含するブロック共重合体及びその水素添加物；アクリロニトリルーブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）、エチレンーブテンージ

エンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル-共役ジエン共重合ゴムが挙げられる。さらに、ウレタンゴム、多硫化ゴム、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

上記のゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。たとえば、上記のゴム状重合体は、上記の二次変性剤で変性された変性ゴムであってもよい。

ゴム状重合体の重量平均分子量は、通常3万～100万、好ましくは5万～80万、更に好ましくは7～50万である。ゴム状重合体の重量平均分子量はGPCで測定する。

上記のゴム状重合体の中で、1, 2-ポリブタジエン、共役ジエン単独重合体の水素添加物；ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体及びその水素添加物；ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとを包含するブロック共重合体及びその水素添加物；アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、ブチルゴム、天然ゴムが好ましい。

そして、これらの中でも、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体の水素添加物であって、ビニル芳香族単量体単位含有量が該水素添加物の重量に対し60重量%を超え90重量%以下である水素添加物；及びビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとを包含するブロック共重合体及びその水素添加物が、衝撃吸収性（低反発弾性）の点で特に好ましい。

本発明においては、5～100重量部の水添共重合体（A）と95～0重量部の重合体（B）（ただし、成分（A）と成分（B）との合計重量は100重量部）とを包含する材料をポリマー発泡体の製造に用いる。本発明のポリマー発泡体においてはこの材料がポリマーマトリックスを形成する。以下、この材料（成分（A）または成分（A）と成分（B）との混合物を包含する）を「マトリックス形成用材料」と称する。

マトリックス形成用材料は、成分（B）として用いるオレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂を含有していてもよい。マトリックス形成用材料がオレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂を含有している場合、該熱可塑性樹脂の量は、ポリマー発泡体の柔軟性を維持する点から、成分（A）と成分

(B) との合計量 100 重量部に対して、通常 1 ～ 100 重量部、好ましくは 5 ～ 80 重量部である。

オレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂の例としては、成分 (A) に関連して言及した前記のビニル芳香族単量体と他のビニル単量体 (エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル) との共重合樹脂；ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS)；アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (ABS)；メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (MBS) が挙げられる。

熱可塑性樹脂のさらなる例として、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル単独重合体、メタクリロニトリル単独重合体、アクリロニトリル-メタクリロニトリル共重合体が挙げられる。さらに、上記のアクリロニトリル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体であるニトリル樹脂であって、アクリロニトリル系単量体単位の含有量が 50 重量%以上であるニトリル樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂のさらなる例として、ナイロンー46、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロンー6ナイロンー12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリー4,4'-ジオキシジフェニルー2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などが挙げられる。

上記の熱可塑性樹脂は2種以上を併用してもよい。

また、熱可塑性樹脂は、二次変性剤で予め変性されていてもよい。

熱可塑性樹脂の数平均分子量は、通常1000以上、好ましくは5000～500万、更に好ましくは1万～100万である。熱可塑性樹脂の数平均分子量はGPCで測定する。

マトリックス形成用材料は、加工性を改良するために、軟

化剤を含有していてもよい。軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。一般に、ゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物である。この混合物において、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系と呼ばれ、芳香族炭素数が3.0%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。鉱物油系ゴム用軟化剤は、ナフテン系軟化剤及びパラフィン系軟化剤からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。

軟化剤の量は、水添共重合体（A）100重量部に対して、通常0～200重量部、好ましくは0～100重量部である。

望むならば、マトリックス形成用材料は添加剤を含有していてもよい。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、タルク、マイカ、珪酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、珪藻土、グラファイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機充填剤、

カーボンブラック等の有機充填材が挙げられる。

添加剤のさらなる例として、ステアリン酸、ペヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系、硫黄系及びアミン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどの着色剤、その他「ゴム・プラスチック配合薬品」（日本国、ラバーダイジェスト社編）などに記載されているものが挙げられる。

本発明のポリマー発泡体の比重は、0.05～0.5であり、好ましくは0.1～0.3である。本発明のポリマー発泡体は、比重が0.05～0.5の範囲にあるので、引張強さや引裂き強度等の機械的特性が優れ、且つ軽量であり、経済的にも優れている。ポリマー発泡体の比重は自動比重測定装置を用いて測定する。

ポリマー発泡体の比重は、製造時に用いる後述の架橋剤や架橋促進剤の種類や量、架橋条件（温度、時間等）によって調整することができる。

本発明のポリマー発泡体の反発弾性は、好ましくは40%以下、さらに好ましくは35%以下、特に好ましくは30%

以下である。本発明において、ポリマー発泡体の反発弾性は次のように定義する。厚さが1.5～1.7 mmの範囲にある発泡体の試験片を平らな台の上に置き、22℃で、スチール製の球（16.3 g）を該試験片上に落下させる。反発弾性は下記式で定義する。

$$\text{反発弾性（\%）} = (\text{HR} / \text{HO}) \times 100$$

（ただし、HOは球の落下高さを表し、HRは球が反発した高さを表す。）

反発弾性の数値が小さい方が衝撃吸収性に優れる。

本発明のポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性（低温での柔軟性など）、衝撃吸収性（低反発弾性）、耐圧縮永久歪性等に優れるので、衝撃吸収材（特に履物用材料）などとして用いることができる。

発明のポリマー発泡体の製造方法は特に制限されない。本発明のポリマー発泡体は、基本的には、マトリックス形成用材料に発泡剤を添加し、マトリックス形成用材料を発泡させ、それによって、ポリマーマトリックス中に気泡が分布してなるポリマー発泡体を得ることができる。発泡剤の例として、化学的発泡剤及び物理的発泡剤が挙げられる。

化学的発泡剤を用いる場合、たとえば、次の3工程を包含する方法によって製造することができる。

- (1) マトリックス形成用材料を提供し、
- (2) 提供したマトリックス形成用材料に化学的発泡剤を添加して混練し、それによって発泡性材料を得、そして
- (3) 工程(2)で得た発泡性材料を発泡させ、それによってポリマー発泡体を得る。

工程(1)においてはマトリックス形成用材料を提供する。マトリックス形成用材料を提供する方法については特に限定されない。たとえば、マトリックス形成用材料の各成分を混練機に入れ、これを熔融混練することにより得られたマトリックス形成用材料を用いることができる。混練機の例として、ロール混練機(2本ロールオープンミル)、パンバリーミキサー、ニーダー、コニーダ、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いることができる。本発明においては押出機を用いた熔融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。混練温度は、通常80～250℃、好ましくは100～230℃である。混練時間は、通常4～80分、好ましくは8～40分である。

また、マトリックス形成用材料の各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法を用いてもよい。

工程(2)においては、マトリックス形成用材料に発泡剤及び、望むならば架橋剤、架橋助剤を添加して混練し、それによって発泡性材料を得る。混練機としては、工程(1)において列挙した混練機のいずれを用いてもよい。混練温度は、

通常 60 ~ 200℃、好ましくは 80 ~ 150℃である。混練時間は、通常 3 ~ 60分、好ましくは 6 ~ 30分である。架橋剤を用いる場合、架橋反応が過剰に進行しないような温度で混練を行う必要がある。架橋反応が過剰に進行しないような温度は、架橋剤の種類によって異なるが、たとえばジクミルペルオキシドの場合、80 ~ 130℃で混練を行う必要がある。

なお、工程（１）で用いた混練機を、引き続き工程（２）で用いて混練を行ってもよい。

工程（２）において添加する化学的発泡剤として、無機系化学的発泡剤、有機系化学的発泡剤などを用いることができる。

無機系化学的発泡剤の例としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉を挙げることができる。

有機系化学的発泡剤の例としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、ジアゾアミノアゾベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、

ｐ－トルエンスルホニルセミカルバジドを挙げることができる。

上記の化学的発泡剤は組み合わせて使用してもよい。

化学的発泡剤の配合量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計量１００重量部に対して、通常は０．１～１０重量部、好ましくは０．３～８重量部、さらに好ましくは０．５～６重量部、特に好ましくは１～５重量部である。

工程（２）においては、望むならば、架橋剤（加硫剤）を添加することができる。この場合、後述の工程（３）において発泡と同時に架橋（加硫）が行われる。

架橋剤の例としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が挙げられる。硫黄化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。架橋剤の使用量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計量１００重量部に対し、通常は、０．０１～２０重量部、好ましくは０．１～１５重量部、更に好ましくは０．５～１０重量部である。ポリマー発泡体を衝撃吸収材として用いる場合には、架橋剤の使用量は成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計量１００重量部に対し、好ましくは０．８～１０重量部、さらに好ましくは１～８重量部である。

有機過酸化物の具体例としては、ジクミルペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシ

ド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルジペルオキシフタレート、tert-ブチルペルオキシラウレート、tert-ブチルペルオキシアセテートが挙げられる。

また、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキシン-3,2,2-ビス(ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチル

ルシクロヘキサンが挙げられる。

これらの中では、低臭気性、スコーチ安定性の点で、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシク-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) パレレート、ジ-tert-ブチルペルオキシド等が好ましい。

また上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、架橋助剤 (架橋促進剤) として硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ブチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メタルアクリレート等の多官能性アクリレートモノマー、ブチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタク

リレート、メタルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。

架橋助剤（架橋促進剤）の使用量は、成分（A）と成分（B）との合計量100重量部に対して、通常0.01～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、更に好ましくは0.1～10重量部である。特に本発明のポリマー発泡体を衝撃吸収材として使用する場合、架橋助剤（架橋促進剤）の使用量は0.1～5重量部が好ましい。

また、硫黄架橋に際して、架橋助剤（架橋促進剤）として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系架橋助剤（加橋促進剤）などを併用することができる。また、架橋助剤（架橋促進剤）として、亜鉛華、ステアリン酸も使用することができる。

工程（3）においては、工程（2）で得た発泡性材料を発泡させ、それによってポリマー発泡体を得る。発泡方法には特に限定はない。たとえば、発泡性材料を圧縮成形機、ロールミル、カレンダーロール、押出機、射出成形機に投入し、発泡を行うことにより、ポリマー発泡体を得ることができる。

以下、圧縮成形機を用いる場合について説明する。工程（2）で得た発泡性材料を圧縮成形機に投入し、温度100～220℃、120～200℃、圧力50～250kgf／

cm^2 、好ましくは $100 \sim 200 \text{ kgf} / \text{cm}^2$ 、時間 $4 \sim 80$ 分、好ましくは $8 \sim 40$ 分で圧縮成形を行う。 $5 \sim 60$ 分経過後、圧力を保持したまま室温まで冷却する。その後圧力を開放することにより発泡を行い、ポリマー発泡体を得る。

ポリマー発泡体は、シートなど、各種形状の成形品の形で得られる。なお、工程（２）において発泡剤とともに架橋剤を併用した場合、工程（３）において発泡と同時に架橋が行われ、ポリマー発泡体は架橋発泡体として得られる。架橋発泡体にすると、強度がさらに高まる。

物理的発泡剤を用いる場合、たとえば、次の３工程を包含する方法によって製造することができる。

- （１） マトリックス形成用材料を提供し、
- （２） 提供したマトリックス形成用材料に物理的発泡剤を添加して加圧下で熔融混練し、それによって発泡性材料を得、そして
- （３） 工程（２）で得た発泡性材料を大気圧下におくことにより発泡させ、それによってポリマー発泡体を得る。

工程（１）におけるマトリックス形成用材料の提供の仕方は、上記の化学的発泡剤を用いる製造方法の場合の工程

（１）におけると同様である。

工程（２）及び（３）については、押出發泡プロセスを例にとって説明する。

工程（２）においては、マトリックス形成用材料を発泡剤とともに押出成形機の中で温度１００～２００℃、圧力１０～１００ｋｇｆ／ｃｍ^２で熔融混練し、それによって发泡剤をマトリックス形成用材料に分散／溶解させ、发泡性材料を得る。

工程（３）において、押出成形機末端に取り付けられたダイを通して上記发泡性材料を大気中に押し出すことにより发泡させ、ポリマー发泡体を得る。

押出发泡プロセスにおいては、发泡は物理的发泡剤の膨張力によってなされる。

物理的发泡剤の例として、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素を挙げることができる。

物理的发泡剤の添加量は、成分（Ａ）と成分（Ｂ）との合計量１００重量部に対して、通常０．１～８重量部、好ましくは０．２～６重量部、さらに好ましくは０．３～４重量部である。

なお、上記の工程（２）において、望むならば、架橋剤（加硫剤）を添加することができる。この場合、工程（３）において发泡と同時に架橋（加硫）が行われる。架橋剤の種

類・量は、上記の化学的発泡剤を用いる方法におけると同様である。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

以下の実施例において、重合体、発泡体の特性の測定は、次のようにして行った。

A. 共重合体の特性

(1) スチレン単量体単位の含有量

スチレン単量体単位の水添共重合体に対する含有率は、水添前の共重合体を検体として、紫外分光光度計（装置名：UV-2450；日本国、島津製作所製）を用いて測定した。スチレン単量体単位の水添共重合体に対する含有率は、スチレン単量体単位のベース非水添共重合体に対する含有率として求めた。

(2) スチレン重合体ブロック含有量

水添前の共重合体のスチレン重合体ブロック含有量は、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1,429 (1946) に記載の四酸化オスミウム分解法で測定した。水添前の共重合体の分解には、オスミウム酸の0.1g/125ml第3級ブタノール溶液を用いた。

(3) ビニル結合量

水添前の共重合体におけるビニル結合量は、赤外分光光度計（装置名：F T / I R - 2 3 0 ; 日本国、日本分光社製）を用い、ハンプトン法により算出した。

（４）水添率

水添率は、核磁気共鳴装置（装置名：D P X - 4 0 0 ; ドイツ国、BRUKER 社製）で測定した。

（５）重量平均分子量及び分子量分布

重量平均分子量及び数平均分子量は、水添前の共重合体を検体として、分子量が既知の市販の標準単分散ポリスチレンに関して得た検量線を用い、G P C によって測定した。G P C 装置（米国、ウォーターズ製）を用い、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 3 5 °C で行った。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量（M w）の数平均分子量（M n）に対する比（M w / M n）である。

（６）変性率

変性共重合体は、シリカ系ゲルカラムには吸着するが、ポリスチレン系ゲルカラムには吸着しないという特性がある。この特性を利用して、変性率を次のように測定する。試料（変性共重合体）及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記（５）項に記載したのと同じ標準ポ

63

リスチレン系ゲル（商品名：Shodex；日本国、昭和電工製）のGPCと、シリカ系カラムGPC（米国、デュポン社製Zorbax）のGPCとを行い、両クロマトグラムを測定する。それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

（7）損失正接（ $\tan \delta$ ）のピーク温度

粘弾性測定解析装置（型式DVE-V4；日本国、（株）レオロジ社製）を用い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。測定周波数は、10Hzである。

（8）結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

DSC（装置名：DSC3200S；日本国、マックスサイエンス社製）で測定した。室温から30℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、その後10℃/分の降温速度で-100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが現れる温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

B．発泡体の特性

（1）発泡体の比重

自動比重測定装置（装置名：Automatic Sp. Gr.

Calibrator DMA3 ; 日本国、(株) 上島製作所製) を用いて発泡体の比重を測定した。

(2) 硬さ

A S T M - D 2 2 4 0 に準拠して、A s k e r Cタイプデュロメーター硬度計(日本国、高分子計器(株)製)を用いて発泡体の硬さを測定した。測定温度は22℃と-10℃とで行った。22℃における硬さの値が小さい程、柔軟性に優れると判断した。また-10℃における硬さの値が小さい程、低温特性が優れると判断した。

(3) 引張強度、伸び、及び引裂強度

厚さ3mmの発泡体からダンベルカッタ(N o . 2)を用いて試験片を製造し、A S T M - D 4 1 2 に準拠して測定した。

(4) 圧縮永久歪

A S T M - D 3 7 5 4 に準拠して、高さ10mm、直径30mmの円柱状発泡体の試験片を、圧縮装置を用いて厚みが50%になるまで圧縮し(試験片の半分の厚さを有するスぺースバーを使用)、この状態で50℃、6時間放置後、圧縮装置から取り出して室温で放置後、下記式から圧縮永久歪を測定した。

$$C s (\%) = \{ (T O - T F) / (T O - T S) \} \times 100$$

(ただし、T O は測定前の試験片の厚さを表し、T F は、測定後、室温で放置後の試験片の厚さを表し、T S はスペーサーの厚さを表す。)

C s 値 (compression set 値) が小さい方が耐圧縮永久歪性に優れることを示す。

(5) 反発弾性

ポリマー発泡体の反発弾性は次のように測定した。厚さが15～17mmの範囲にある発泡体の試験片を平らな台の上に置き、22℃で、スチール製の球(16.3g)を該試験片上に落下させ、球の落下高さ、及び、球が反発した高さを測定する。反発弾性は下記式で定義する。

$$\text{反発弾性} (\%) = (H R / H O) \times 100$$

(ただし、H O は球の落下高さを表し、H R は球が反発した高さを表す。)

反発弾性の数値が小さい方が衝撃吸収性に優れる。

C. 水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒 I 及び水添触媒 I I は、下記の方法で調製した。

(1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス (η^5 -シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加した。反応容器内の混合物を十分に攪拌しながら、トリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させ、チタンを含む水添触媒 I を得た。

(2) 水添触媒 I I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス (η^5 -シクロペンタジエニル) チタニウムジ- (p-トリル) 40 ミリモルと分子量が約 1,000 の 1, 2-ポリブタジエン (1, 2-ビニル結合量約 85%) 150 グラムとを溶解した後、n-ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して、室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノール 40 ミリモルを添加して攪拌することにより、水添触媒 I I を得た。

Ⅱ. 水添共重合体等の調製

<ポリマー 1>

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を用いて、共重合を以下の方法で行った。

シクロヘキサン10重量部を反応器に仕込んで温度70℃に調整した後、*n*-ブチルリチウムを全モノマー（反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量）の重量に対して0.08重量%、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン（以下TMEDAと称する）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.4モル添加した。

その後モノマーとしてスチレン8重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22重量%）を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70℃に調整しながら30分間重合反応を行った（1段目の重合）。

次に、ブタジエン48重量部とスチレン36重量部とを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22重量%）を60分間かけて一定速度で連続的に反応器に供給しながら重合反応を行った（1段目の重合）。この間、反応器内温は約70℃になるように調整した。

その後、更にモノマーとしてスチレン8重量部を含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22重量%）を約3分間かけて添加し、反応器内温を約70℃に調整しながら30分間重合反応を行い（3段目の重合）、非水添共重合体を得た。

得られた非水添共重合体のスチレン単量体単位含有量は52重量%であり、スチレン重合体ブロックの含有量は16重

量%、ブタジエン部分のビニル結合量は20重量%、重量平均分子量は15万、分子量分布は1.1であった。

次に、得られた非水添共重合体に、上記水添触媒Ⅱを非水添共重合体の重量に対してチタンとして100重量ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを非水添共重合体の重量に対して0.1重量%添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを非水添共重合体の重量に対して0.3重量%添加し、水添共重合体（以下、ポリマー1と称する）を得た。

ポリマー1の水添率は99%であった。また、動的粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピーク温度は-15℃に存在した。また、DSC測定の結果、-50～100℃の範囲にスチレン-ブタジエン共重合体ブロックに起因する結晶化ピークは実質的に存在しなかった。

<ポリマー2>

反応器に供給する*n*-ブチルリチウム及びモノマーの量を以下のように変えること以外はポリマー1の場合と同様に非水添共重合体を得た：*n*-ブチルリチウムの供給量を0.07重量%とし、1段目に供給するスチレンを6重量部に、2段目に供給するブタジエンを54重量部、スチレンを34重量部に、また3段目に供給するスチレンを6重量部に変えた。

得られた非水添共重合体のスチレン単量体単位含有量は46重量%であり、スチレン重合体ブロックの含有量は12重量%、ブタジエン部分のビニル結合量は22重量%、重量平均分子量は16.5万、分子量分布は1.1であった。

次に、ポリマー1の場合と同様に水添反応を行い、水添共重合体（以下、ポリマー2と称する）を得た。

ポリマー2の水添率は98%であった。また、動的粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピーク温度は -25°C に存在した。また、DSC測定の結果、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にスチレン-ブタジエン共重合体ブロックに起因する結晶化ピークは実質的に存在しなかった。

<ポリマー3>

ポリマー1の場合と同様にして得られたリビングポリマーの溶液中に、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させて変性非水添共重合体を得た。得られた変性非水添共重合体の変性率は、70%であった。

次に、変性非水添共重合体の溶液に水添触媒IIをチタンとして100重量ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度 70°C で水添反応を行った。その後安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを変性水添共重合体100重量部に対し

て0.3重量部添加した後、溶媒を除去することにより、変性水添共重合体（ポリマー3）を得た。

ポリマー3の水添率は99%であった。また、動的粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピーク温度は -15°C に存在した。また、DSC測定の結果、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にスチレン-ブタジエン共重合体ブロックに起因する結晶化ピークは実質的に存在しなかった。

<ポリマー4>

ポリマー3に、該ポリマーに結合する官能基1当量当たり2.1モルの無水マレイン酸を配合して、30mmφ二軸押出機で 210°C 、スクリュウ回転数100rpmで、約2分間熔融混練し、二次変性水添共重合体（ポリマー4）を得た。

ポリマー4を動的粘弾性測定に付したところ、 $\tan \delta$ のピーク温度は -15°C に存在した。また、DSC測定の結果、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にスチレン-ブタジエン共重合体ブロックに起因する結晶化ピークは実質的に存在しなかった。

<ゴム状重合体1>

内容積が10リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基使用し、まず非水添共重合体を連続重合により次のように製造した。

ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を4.

51 リットル／h r、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を5.97 リットル／h r、モノマー（ブタジエンとスチレンとの合計）100重量部に対するn-ブチルリチウムの量が0.077重量部となるような濃度に調整したn-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を2.0 リットル／h rで1基目の反応器の底部にそれぞれ供給し、更にTMEDAの量がn-ブチルリチウム1モルに対して0.44モルとなる供給速度でTMEDAのシクロヘキサン溶液を供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は約45分であり、ブタジエンの転化率は、ほぼ100%、スチレンの転化率は99%であった。

1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部へ供給し、それと同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38 リットル／h rの供給速度で2基目の底部に供給し、90℃で連続重合して非水添共重合体を得た。2基目の出口におけるスチレンの転化率は98%であった。

連続重合で得られた非水添共重合体を分析したところ、スチレン単量体含有量は67重量%、スチレン重合体ブロック含有量は20重量%、ブタジエン部分のビニル結合量は14重量%、重量平均分子量は20万、分子量分布は1.9であった。

次に、上記の非水添共重合体に、上記水添触媒 I を非水添共重合体の重量に対しチタンとして 100 重量 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃ で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを非水添共重合体 100 重量部に対して 0.3 重量部添加し、水添共重合体（ゴム状重合体 1）を得た。

ゴム状重合体 1 の水添率は 99% であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは 10℃ に存在した。また、DSC 測定の結果、-50～100℃ の範囲にスチレン-ブタジエン共重合体ブロックに起因する結晶化ピークは実質的に存在しなかった。

実施例 1

水添共重合体としてポリマー 1 を 70 重量部、ゴム状重合体としてゴム状重合体 1 を 30 重量部、さらに表 1 の第一工程の欄に示した種類・量の添加剤を、溶融混練機であるニーダー（装置名：DJ K-1；韓国、Dae-Jung Precision Machinery Co. 製）に投入し、混練温度約 120℃、混練時間 15 分で混練し、混練物（以下、「第 1 混練物」と称する）を得た。次に溶融混練機として 2 本ロールオープンミル（装置名：DJ M；韓国、Dae-Jung Precision Machinery

Co. 製) を用い、上記第 1 混練物と表 1 の第二工程の欄に示した種類・量の添加剤とを混練温度約 100℃、混練時間 10 分で混練し、混練物(以下、「第 2 混練物」と称する)を得た。

次に、圧縮成形機(装置名: DJ PT; 韓国、Dae-Jung Precision Machinery Co. 製)を用いて上記第 2 混練物を温度 160℃、圧力 150 kgf/cm² で 20 分間圧縮成形した。20 分経過後 150 kgf/cm² の圧力を保持したまま室温まで冷却した。その後圧力を開放することにより、ポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性、耐圧縮永久歪性、衝撃吸収性(低反発弾性)に優れた発泡体であった。

実施例 2

表 1 に示した種類・量のポリマー・添加剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性、耐圧縮永久歪性、衝撃吸収性(低反発弾性)に優れた発泡体であった。

実施例 3

表 1 に示した種類・量のポリマー・添加剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性、耐圧縮永久歪性、衝撃吸収性（低反発弾性）に優れた発泡体であった。

実施例 4

表 1 に示した種類・量のポリマー・添加剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性、耐圧縮永久歪性、衝撃吸収性（低反発弾性）に優れた発泡体であった。

実施例 5

表 1 に示した種類・量のポリマー・添加剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性、耐圧縮永久歪性、衝撃吸収性（低反発弾性）に優れた発泡体であった。

実施例 6

水添共重合体としてポリマー 1 を 35 重量部、オレフィン系重合体としてエチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名：EVA 460（酢酸ビニル単量体含有量：18 重量%）；米国、デュポン社製）を 30 重量部、ゴム状重合体としてスチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物（商品名：ハイブラー 7125；日本国、クラレ（株）製）を 35 重量部用いること以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の比重は 0.18 であった。また、得られたポリマー発泡体は、実施例 1 の場合と同様に優れた特性を示した。

実施例 7

水添共重合体としてポリマー 1 の代わりにポリマー 3 を使用すること以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の比重は 0.22 であった。また、得られたポリマー発泡体は、実施例 1 の場合と同様に優れた特性を示した。

実施例 8

水添共重合体としてポリマー 1 の代わりにポリマー 4 を使用すること以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の比重は 0.23 であった。また、得られたポリマー発泡体は、実施例 1 の場合と同様に優れた特性を示した。

比較例 1

表 1 に示した種類・量のポリマー・添加剤を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法でポリマー発泡体を得た。

得られたポリマー発泡体の特性を表 1 に示した。表 1 から分かるように、このポリマー発泡体は、低温（-10℃）での柔軟性（低温特性）が劣る結果となった。

表 1

第一工程	配合成分		ポリマー種	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
	成分(A)	水添共重合体		70	50	-	50	50	-
第二工程	成分(B)	オレフィン系重合体	ポリマー1	-	-	40	-	-	-
			ポリマー2	-	-	-	-	-	-
			エチレン-ブテン共重合体 (注1)	-	-	-	20	-	-
			ゴム状重合体 1	30	50	60	30	30	100
			SIS(注2)	-	-	-	-	20	-
特性	添加剤	酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5
		ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
		酸化チタン		4	4	4	4	4	4
		ステアリン酸亜鉛		1	1	1	1	1	1
		ペルオキシド(注3)		2.0	2.0	2.1	1.8	1.7	2.0
特性	添加剤	架橋助剤(注4)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		発泡剤(注5)		4.0	4.0	4.0	4.0	3.5	4.0
		比重		0.23	0.23	0.19	0.20	0.21	0.22
		硬さ	22℃	40	41	39	45	37	43
			-10℃	50	56	49	54	47	69
特性	特性	引張強度(kgf/cm ²)		24	26	22	28	21	22
		伸び(%)		250	280	260	250	260	260
		引裂強度(kgf/cm)		6.6	7.1	6.4	8.0	5.3	4.8
		圧縮永久歪(%)		44	43	50	46	52	40
		反発弾性(%)		29	19	30	31	34	9

(注1) エチレン-ブテン共重合体 (商品名: タフマー-DF 110; 日本国、三井化学社製)
(注2) スチレン-イソプレンブロック共重合体 (商品名: KTR 802<St量:15重量%>; 韓国、Kumho Petrochem Co.製)
(注3) ジクミルペルオキシド(オランダ国、Akzo nobel 社製)
(注4) トリアリルシアヌレート(オランダ国、Akzo nobel 社製)
(注5) アゾジカルボンアミド(韓国、Kum-Yang Co., Ltd.製)

産業上の利用可能性

本発明のポリマー発泡体は、柔軟性、低温特性（低温での柔軟性など）、衝撃吸収性（低反発弾性）、耐圧縮永久歪性などに優れるので、衝撃吸収材（特に、インソール、ミッドソールなどの履物用材料）、家電製品材料（回転機器の衝撃吸収材、緩衝材等）、自動車部品材料（振動緩衝材、防振・防音材等）、一般包装品の緩衝材などして有利に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. ポリマーマトリックスを構成する気泡壁により規定された複数の気泡を含んでなるポリマー発泡体であって、

該ポリマーマトリックスは、

ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む非水添共重合体であり、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックSを少なくとも1つ含有する非水添共重合体を水素添加して得られる水添共重合体(A)を、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対して5～100重量部、及び

該水添共重合体(A)以外のオレフィン系重合体及び該水添共重合体(A)以外のゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体(B)を、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対して95～0重量部を包含し、

該水添共重合体(A)は次の特性(1)及び(2)：

(1) 該ビニル芳香族単量体単位の含有量が、該水添共重合体(A)の重量に対して、40重量%を超え60重量%以下である、

(2) 該水添共重合体(A)に関して得られた動的粘弾性スペクトルにおいて、損失正接($\tan \delta$)のピークが -40°C 以上、 -10°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在する、

を有し、

該ポリマー発泡体の比重が0.05～0.5であることを特徴とするポリマー発泡体。

2. 該水添共重合体(A)及び該重合体(B)の含有量が、成分(A)と成分(B)との合計100重量部に対して、それぞれ、5～95重量部と95～5重量部であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー発泡体。

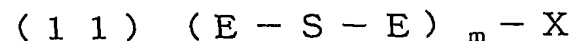
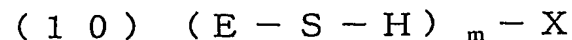
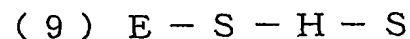
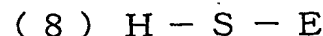
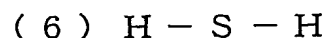
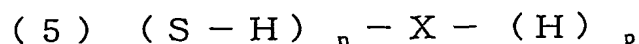
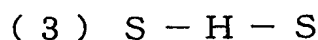
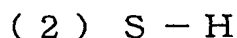
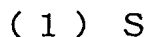
3. 該水添共重合体(A)に関して得られた示差走査熱量測定(DSC)チャートにおいて、-50～100℃の範囲に該少なくとも1つの共重合体ブロックSを水素添加して得られる少なくとも1つの水添共重合体ブロックに起因する結晶化ピークが実質的に存在しないことを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマー発泡体。

4. 該非水添共重合体中の該少なくとも1つの共重合体ブロックSの少なくとも1つにおいてビニル芳香族単量体単位がテーパー状に分布していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリマー発泡体。

ち. 該非水添共重合体がさらに、ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックHを含有し、該非水添共重合体に

おける該単独重合体ブロックHの含有量が該非水添共重合体の重量に対して1～40重量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリマー発泡体。

6. 該非水添共重合体が、下記式(1)～(11)でそれぞれ表される共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリマー発泡体。



(ここで、各Sは、各々独立して、該ビニル芳香族単量体単位と該共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックを表し、各Hは、各々独立して、ビニル芳香族単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各Eは、各々独立して、共役ジエ

ン単量体単位の単独重合体ブロックを表し、各 X は、各々独立して、カップリング剤残基を表し、各 m は、各々独立して、2 以上の整数を表し、n 及び p は、各々独立して、1 以上の整数を表す。)

7. 該水添共重合体 (A) に官能基を有する変性剤が結合していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリマー発泡体。

8. 該変性剤が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有する一次変性剤であることを特徴とする請求項 7 に記載のポリマー発泡体。

9. 該変性剤が、一次変性剤及び該一次変性剤に結合した二次変性剤を包含し、

該一次変性剤が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有し、

該二次変性剤が、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基を有することを特徴とする請求項 7 に記載のポリマー発泡体。

10. 成分(B)としての該オレフィン系重合体が、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブチレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種のエチレン系重合体であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載のポリマー発泡体。

11. 成分(B)としての該ゴム状重合体が、1,2-ポリブタジエン、共役ジエン単独重合体の水素添加物、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体及びその水素添加物；ビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとを包含するブロック共重合体及びその水素添加物；アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~9

のいずれかに記載のポリマー発泡体。

12. 成分(B)としての該ゴム状重合体が、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体の水素添加物であって、ビニル芳香族単量体単位含有量が該水素添加物の重量に対し60重量%を超え90重量%以下である水素添加物；及びビニル芳香族単量体単位からなる単独重合体ブロックと、共役ジエン単量体単位からなる単独重合体ブロック及びビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体ブロックからなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックとからなるブロック共重合体及びその水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項11に記載のポリマー発泡体。

13. 反発弾性が40%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のポリマー発泡体。

14. 比重が0.1～0.3であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のポリマー発泡体。

15. 衝撃吸収材であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のポリマー発泡体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J9/04, C08L53/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-41363 A (Bridgestone Corp.), 13 February, 1996 (13.02.96), Full text & EP 653464 A2	1-15
A	JP 11-60835 A (Tosoh Corp.), 05 March, 1999 (05.03.99), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2002-20522 A (Kaneka Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2004 (10.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-277339 A (Toray Industries, Inc.), 22 October, 1996 (22.10.96), Full text & EP 726290 A1 & US 5786406 A	1-15
P,A	JP 2003-313234 A (Asahi Kasei Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/04, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-41363 A (株式会社ブリヂストン) 1996. 02. 13, 全文 & EP 653464 A2	1-15
A	J P 11-60835 A (東ソー株式会社) 1999. 03. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	J P 2002-20522 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-277339 A (東レ株式会社) 1996. 10. 22, 全文 & EP 726290 A1 & US 5786406 A	1-15
PA	JP 2003-313234 A (旭化成株式会社) 2003. 11. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-15